

REC'D 08 APR 1999	
WIPO	PCT

09/403894

PCT/JP 99/00785

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

23.02.99

EU

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年 2月27日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第047686号

出 願 人

Applicant(s):

元島 栖二

株式会社電子物性総合研究所

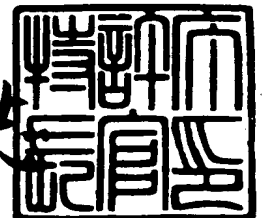
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 3月26日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

山 建 志



出証番号 出証特平11-3017451

【書類名】 特許願

【整理番号】 P980190

【提出日】 平成10年 2月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 19/00
C01B 31/00

【発明の名称】 コイル状炭素繊維の気相製造方法

【請求項の数】 4

【発明者】

 【住所又は居所】 岐阜県岐阜市福光東1丁目23-23

 【氏名】 元島 栖二

【発明者】

 【住所又は居所】 岐阜県加茂郡富加町羽生2146番地の2 株式会社
電子物性総合研究所 内

 【氏名】 井戸 勝富

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県大府市横根町箕手41-36 揖斐電アセチレン
株式会社 内

 【氏名】 丹羽 禎輔

【特許出願人】

 【識別番号】 596056335

 【氏名又は名称】 元島 栖二

【特許出願人】

 【識別番号】 593150553

 【氏名又は名称】 株式会社 電子物性総合研究所

【特許出願人】

 【郵便番号】 474

 【住所又は居所】 愛知県大府市横根町箕手41-36

 【氏名又は名称】 揖斐電アセチレン 株式会社

【代理人】

【識別番号】 100068755

【郵便番号】 500

【住所又は居所】 岐阜市大宮町2丁目12番地の1

【弁理士】

【氏名又は名称】 恩田 博宣

【電話番号】 058-265-1810

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 002956

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703132

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 コイル状炭素繊維の気相製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 加熱手段を設けた反応容器に、熱分解して炭素を生成する原料ガス及び触媒ガスを流通させるための流入口及び流出口を備えるとともに、触媒を担持した基材を反応容器内に配設し、熱分解して炭素を生成する原料ガス及び触媒ガスを前記流入口から反応容器内に流入させ、電磁場を反応容器の外部より実質的に印加しない雰囲気下で、触媒ガスの存在下に原料ガスを前記加熱手段により700～830℃の温度で加熱分解して、前記基材上にコイル状炭素繊維を成長させるコイル状炭素繊維の気相製造方法。

【請求項2】 前記加熱手段は、バーナー加熱、高温熱風加熱又は高温熱媒加熱によるものである請求項1に記載のコイル状炭素繊維の気相製造方法。

【請求項3】 前記基材に電圧を印加して電場を形成する請求項1又は請求項2に記載のコイル状炭素繊維の気相製造方法。

【請求項4】 前記電場は直流電圧を印加して形成されるマイナスイオンの電場である請求項3に記載のコイル状炭素繊維の気相製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、電磁波吸収材、マイクロセンサー、マイクロメカニカル素子等の材料として使用されるコイル状炭素繊維の気相製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来のコイル状炭素繊維の製造方法は、まず、円管状をなす反応容器内の所定位置に、表面に金属触媒が塗布されたコイル状炭素繊維の成長の場としての基材を配置し、両端に形成された開口部をシール部材により閉塞する。次いで、反応容器の周面に形成された流入口から原料ガス及び触媒ガスを反応容器内に流入させるとともに、反応容器内を不活性ガス雰囲気とする。そして、反応容器の外面に、ほぼ全体を覆うように取り付けられた電熱加熱器等により、反応容器内を直

接的に加熱して所定の温度にまで上昇させる。その結果、原料ガスが加熱分解され、基材上から炭素繊維がコイル状に成長する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、従来のコイル状炭素繊維の製造方法において、反応容器内の加熱は、その外周面に取り付けられたコイル状、棒状等をなす電熱線を有する電熱加熱器により直接的に行われていた。そして、反応容器内を加熱する際、電熱線に電流が流れるとともに、反応容器の内部に電磁場が形成されていた。その結果、反応容器内に流入された原料ガスや金属触媒が、電磁場と相互作用し、炭素繊維が直線状に成長したり、炭素繊維が成長せずに炭素粉末、堅い炭素固体、炭素層等が析出したりする。そのため、コイル状に形成された炭素繊維を効率的に得ることができず、しかも収率が低下するという問題があった。

【0004】

また、電磁場雰囲気下では、コイル状炭素繊維は、その断面形状が扁平状に成長するため、その引張り強度等の強度が低下するという問題もあった。加えて、得られるコイル状炭素繊維のコイル径が大きく、コイルの長さが短いという問題があった。

【0005】

この発明は、このような従来技術に存在する問題に着目してなされたものである。その目的とするところは、コイル状炭素繊維を効率良く得ることができるとともに、その収率を向上させることができるコイル状炭素繊維の気相製造方法を提供することにある。その他の目的は、コイル状炭素繊維の強度を向上させることができるとともに、コイル径を小さく、かつコイルの長さを長くできるコイル状炭素繊維の気相製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、請求項1に記載のコイル状炭素繊維の気相製造方法は、加熱手段を設けた反応容器に、熱分解して炭素を生成する原料ガス及び触媒ガスを流通させるための流入口及び流出口を備えるとともに、触媒を担持し

た基材を反応容器内に配設し、熱分解して炭素を生成する原料ガス及び触媒ガスを前記流入口から反応容器内に流入させ、電磁場を反応容器の外部より実質的に印加しない雰囲気下で、触媒ガスの存在下に原料ガスを前記加熱手段により700～830℃の温度で加熱分解して、前記基材上にコイル状炭素繊維を成長させるものである。

【0007】

請求項2に記載のコイル状炭素繊維の気相製造方法は、請求項1に記載の発明において、前記加熱手段は、バーナー加熱、高温熱風加熱又は高温熱媒加熱によるものである。

【0008】

請求項3に記載のコイル状炭素繊維の気相製造方法は、請求項1又は請求項2に記載の発明において、前記基材に電圧を印加して電場を形成するものである。

請求項4に記載のコイル状炭素繊維の気相製造方法は、請求項3に記載の発明において、前記電場は直流電圧を印加して形成されるマイナスイオンの電場である。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、この発明の実施形態について詳細に説明する。

（第1実施形態）

まず、コイル状炭素繊維の製造装置11について説明する。

【0010】

図1に示すように、反応容器12は、円筒状をなす横型熱化学気相合成装置で、石英、アルミナ、セラミック、金属製反応管の内面をセラミックスライニングしたもの、ニッケル、タングステン及びチタンの耐熱金属等の材料により形成されている。これらのなかでも触媒活性、直線状炭素繊維や炭素粉末生成等のコイル生成反応以外の副反応の抑制の点から透明又は不透明な石英が好ましい。

【0011】

反応容器12の内径は、30～150mmの範囲内に設定されるのが好ましく、原料ガス及び触媒ガスを効率良く流通させるために、30～60mmの範囲内

に設定されるのがさらに好ましい。なお、第1実施形態では、反応容器12の内径を60mm、全長を1000mmに設定した。開口部13は反応容器12の両端に形成され、所定温度の耐熱性を有する材質により形成された第1シール部材14により閉塞されている。

【0012】

コイル状炭素繊維が成長する場所としての基材を構成する基板15は、グラファイト又はニッケルの焼結体により四角板状に形成されている。この基板15の表面には、金属粉末よりなる触媒が塗布されることにより担持されている。接続線16は基板15の両端に接続され、両接続線16が第1シール部材14に貫通支持されることにより、基板15は反応容器12内の空中に支持されている。一方の接続線16は反応容器12内の基板15に直流電圧を印加するための直流電源17に接続され、他方の接続線16は解放された状態になっている。

【0013】

このとき、直流電源17のマイナス端子17aは、接続線16を介して基板15に接続されるとともに、プラス端子17bは反応容器12に接続されている。電源スイッチ18は、直流電源17のプラス端子17bと反応容器12の間に接続されている。直流電源17の電圧は、コイル状炭素繊維の収率を向上させるために10～3000Vの範囲内に設定されるのが好ましく、100～1000Vの範囲内に設定されるのがさらに好ましく、100～750Vの範囲内に設定されるのが特に好ましい。そして、電源スイッチ18をオンにすると、反応容器12内の基板15には、直流のマイナス電圧が印加されてマイナスイオンの電場が形成される。

【0014】

前記金属触媒は、遷移金属あるいはその酸化物、炭化物、硫化物、リン化物、炭酸化物及び炭硫化物から選択される少なくとも一種の化合物であり、好ましくは、ニッケル、チタン、タングステン等の金属又はそれらの酸素との固溶体、酸化物、炭化物、硫化物、リン化物、炭酸化物又は炭硫化物である。その中でも、金属触媒の結晶面での異方性の点からニッケルがさらに好ましい。金属触媒の形態は、粉末、金属板、粉末の焼結板のいずれでも良く、好ましくは平均粒径が5

μm 程度の微粉末又は焼結板である。

【0015】

また、コイル状炭素繊維のコイル径、コイルピッチ及びコイル長さは、金属触媒の各結晶面での異方性や粒径に依存している。そのため、水素ガス等により結晶面での触媒活性の異方性が変化すると、コイル径、コイルピッチ及びコイル長さも変化する。例えば、金属触媒の粒径が小さくなるとコイル径は小さくなる。微粉末金属触媒の場合は、基板15上へ散布又は塗布しても良い。これらの金属触媒は、あらかじめ固溶体或いは化合物となったもののほか、金属粉末或いは板材を反応前に所定条件で酸化、炭化、リン化、炭酸化及び炭硫化処理して得られたものでも使用される。

【0016】

円筒状をなす流入口19は、反応容器12の中央周面に接合されている。そして、反応時には、原料ガス、触媒ガスが流入され、さらに必要に応じて反応系に有害な影響が加えられるのを防止するために、流入口19を流通するガス量に対して20～30容量%のシールガスが流入される。流入口19の内径は、流入口19を流通する原料ガス、触媒ガス及び必要に応じて流入されるシールガスの流量や流速を所定範囲に保持するために、5～50mmの範囲内に設定されるのが好ましく、5～20mmの範囲内に設定されるのがさらに好ましい。なお、第1実施形態では、流入口19の内径を10mmに設定した。

【0017】

また、原料ガス、触媒ガス及び必要に応じて流入されるシールガスの流量を流入口19を1分間に流れる原料ガス、触媒ガス及び必要に応じて流入されるシールガスの量を示す線速度で示した場合、コイル状炭素繊維の収率を向上させるために、室温、1気圧の条件下で線速度100～3000cm/minの範囲内に設定されるのが好ましい。そして、200～1500cm/minの範囲内に設定されるのがさらに好ましく、400～1300cm/minの範囲内に設定されるのが特に好ましい。

【0018】

流入口19と対向する基板15との距離は、コイル状炭素繊維の収率を向上さ

せるために、所定範囲内に保たれるように設定され、1～100mmの範囲内に設定されるのが好ましい。この距離は、10～25mmの範囲内に設定されるのがさらに好ましい。流入口19と対向する基板15との距離が短いほど、コイル状炭素繊維の収率を向上させることができる。しかし、流入口19と基板15との距離が1mm未満又は100mmを越えると、コイル状炭素繊維を全く得ることができず、炭素粉末又は直線状の炭素繊維のみが析出するようになる。

【0019】

さらに、室温、1気圧の条件下で流入口19を1分間に流れる原料ガス、触媒ガス及び必要に応じて流入されるシールガスの量を示す線速度は、流入口19と対向する基板15との距離と密接な関係を有し、室温、1気圧の条件下で線速度が400～800cm/minのときは、流入口19と対向する基板15との距離が1～20mmに設定される。さらに、800～1200cm/minのときは、5～40mmに、1200～1500cm/minのときは、10～100mmに設定される。

【0020】

つまり、流入口19と対向する基板15との距離は、コイル状炭素繊維の収率を向上させるために、室温、1気圧の条件下で原料ガスの線速度の0.0001～0.1倍の範囲内に設定される。そして、0.0005～0.01倍の範囲内に設定されるのが好ましく、0.002～0.1倍の範囲内に設定されるのが特に好ましい。

【0021】

前記原料ガスは、熱分解して炭素を生成するアセチレン、メタン、プロパン等の炭素元素を含むガス又は一酸化炭素ガスが使用される。炭素繊維をコイル状に形成するために各結晶面での触媒活性の異方性からアセチレンが好ましい。触媒ガスは、周期律表の第15族及び第16族元素を含むガスで、硫黄、チオフェン、メチルメルカプタン、硫化水素等の硫黄原子を含む化合物又は、リン、3塩化リン等のリン原子を含む化合物が使用される。これらのうち、コイル状炭素繊維の収率を向上させることができるという点から、好ましくはチオフェン又は硫化水素である。

【0022】

反応雰囲気中における触媒ガスの濃度は、好ましくは0.01～5容量%の範囲内で、さらに好ましくは0.1～0.5容量%の範囲内である。前記濃度が0.01容量%未満又は5容量%を越えると、コイル状炭素繊維を成長させることが困難になる。

【0023】

円筒状をなす一对の注入口20は、反応容器12の両端部の周面に接合され、シールガスを反応容器12内に注入させるようになっている。前記シールガスは窒素ガス、ヘリウムガス等の化学的に不活性で、系の物質と反応しない不活性ガス又は水素ガスが使用される。シールガスが反応容器12内に注入されると、酸素ガス等により余分な、あるいは有害な影響が反応系に加えられるのを防止できるようになっている。

【0024】

円筒状をなす流出口21は、反応容器12の中央周面に前記流入口19と180度反対側に接合されている。排気管22は、耐熱性を有する材質により形成された第2シール部材23が嵌挿された状態で、流出口21内に装着されている。そして、反応容器12内を流通した原料ガス、触媒ガス、シールガス及び分解反応により生成した廃ガスを排気管22を介して反応容器12外へ流出するようになっている。

【0025】

加熱手段としての熱風循環用の配管24は、反応容器12のほぼ全体を覆うように円環状に取り付けられている。導入管25は、前記熱風循環用の配管24の一端下部に接合され、導出管26は、他端上部に接合されている。そして、図示しないガス燃焼ボイラーにより発生した高温熱風ガスを、導入管25から熱風循環用の配管24内に送り込むことができるようになっている。さらに、熱風循環用の配管24内を循環させて、導出管26から排出することにより、反応容器12内を所定温度にまで上昇させることができるようになっている。さらに、液化天然ガス(LPG)等の燃焼ガスを熱風循環用の配管24内を循環させて高温熱風加熱を行っても良い。また、熱風循環用の配管24内を、所定温度を有する流

体等の熱媒を流通させて加熱を行う高温熱媒加熱を行っても良い。高温熱媒としては窒素、二酸化炭素、アルゴン等の不活性ガスが使用される。

【0026】

前記温度は、コイル状炭素繊維の収率の向上の観点から700～830℃の範囲内に設定されるのが好ましく、750～780℃の範囲内に設定されるのがさらに好ましい。反応温度が700℃未満又は830℃を越えるとコイル状炭素繊維の収率が急激に低下する。そして、上記温度で反応容器12内を加熱することにより、反応ガスが熱分解されてイオン化し、プラスの電荷を帯びた反応種となる。

【0027】

次に、コイル状炭素繊維の気相製造方法について説明する。

ニッケル粉末が塗布されることにより担持された基板15は、流入口19と対向するように接続線16により反応容器12内の所定位置に支持される。このとき、流入口19と対向する基板15との間は所定距離を有するようになっている。そして、反応容器12の両端の開口部13が第1シール部材14により閉塞される。

【0028】

次に、流入口19よりアセチレン、チオフェン及び水素ガスが反応容器12内に流入されるとともに、反応容器12内の基板15に接触しながら流通し、排気管22を介して流出口21から外部へ流出される。また、一对の注入口20から窒素ガスが注入され、基板15上で、酸素ガス等による余分な、或いは有害な影響が反応系に加えられるのが防止される。

【0029】

次いで、直流電源17の電源スイッチ18をオンにし、接続線16を介して基板15に直流のマイナス電圧を印加してマイナスイオンの電場を形成させる。さらに、図示しないガス燃焼ボイラーにより発生した高温熱風ガスを、導入管25から熱風循環用の配管24内に送り込み、反応容器12内の温度を750℃まで上昇させ、2時間反応を行った。

【0030】

ニッケル、炭素、水素、少量の硫黄又はリン及び微量の酸素の5元系からなる反応の場合において、基板15にはマイナスイオンの電場が形成され、基板15はマイナスの電荷を帯びた状態になっている。そして、アセチレンの熱分解により生じたプラスの電荷を帯びた反応種が、マイナスの電荷を帯びた基板15に強く引き寄せられ、その上の金属触媒に効率良く誘導される。その結果、ニッケルによりアセチレンが接触的な触媒作用に基づいて熱分解され、炭化ニッケルの単結晶〔炭化ニッケル(Ni_3C)に少量の硫黄原子(S)と微量の酸素原子(O)が含まれるもの〕が形成される。

【0031】

さらに、炭化ニッケル単結晶がニッケルと炭素に分解され、各結晶面において粒子内及び粒界拡散が生じ、基板15上に炭素繊維が形成される。この場合、ニッケル結晶面での触媒活性の異方性より、触媒活性の大きい結晶面から成長した炭素繊維は成長が大きく、触媒活性の小さい結晶面から成長した炭素繊維の外側になるようにカールしながら成長し、2つの炭素繊維はコイルを形成しながら成長する。また、得られるコイル状炭素繊維は断面円形状に成長する。従って、生物のデオキシリボ核酸(DNA)の構造に類似した二重螺旋構造のコイル状炭素繊維が得られる。このコイル状炭素繊維は、いわゆるコスモミメティック(宇宙を手本にした)カーボンマイクロコイルと称すべきものである。

【0032】

このとき、ガス燃焼ボイラーにより発生した高温熱風ガスが、熱風循環用の配管24内を循環して反応容器12内を加熱するため、反応容器12内に電磁場は形成されない。そのため、反応種が電磁場に負けることにより生じる直線状の炭素繊維や、炭素繊維が成長せずに炭素粉末、堅い炭素固体、炭素層等が析出するのを防止することができる。その結果、ニッケル結晶面から成長するコイル状炭素繊維の割合を増大させることができる。

【0033】

さらに、基板15に担持された金属触媒にマイナスの電荷が作用するため、ニッケル結晶面での触媒活性の異方性が大きく働き、コイル径の小さい炭素繊維が成長するようになる。また、電磁場との相互作用による直線状の炭素繊維の成長

や炭素粉末の析出等のアセチレンの副反応を抑制することができる。従って、アセチレンの反応率を低く抑えることができるため、未反応アセチレンを再利用することができる。

【0034】

以上のように、第1実施形態によれば、次のような効果が発揮される。

・第1実施形態のコイル状炭素繊維の気相製造方法によれば、反応容器12内の加熱はガス燃焼ボイラーにより発生した高温熱風ガスを熱風循環用の配管24を循環させることにより行われるため、反応容器12の外部から電磁場が形成されていない。従って、ニッケル結晶面が電磁場と相互作用し、炭素繊維が直線状に成長したり、炭素繊維が成長せずに炭素粉末、堅い炭素固体、炭素層等が析出したりするのを防止することができる。そのため、コイル状に成長する炭素繊維の量を増大させることができるとともに、その収率を向上させることができる。

【0035】

また、コイル状炭素繊維は断面円形状に成長するため、断面扁平状の場合と比較して、その引張り強度等の機械的強度を向上させることができる。従って、コイル状炭素繊維を実用化した場合、その製品の強度等の性質を向上させることができる。

【0036】

・第1実施形態のコイル状炭素繊維の気相製造方法によれば、反応容器12の加熱手段は、ガス燃焼ボイラーにより発生した高温熱風ガスを、反応容器12の外周面に取り付けられた熱風循環用の配管24を循環させることにより行われる。そのため、反応容器12内を均一にかつ容易に加熱することができる。

【0037】

・第1実施形態のコイル状炭素繊維の気相製造方法によれば、基板15に直流電圧が印加され、基板15にはマイナスイオンの電場が形成される。そのため、加熱分解により生じたプラスに帯電している反応種を効率良くニッケルに誘導させることができ、ニッケルに誘導されず副反応を起こすアセチレンの量を減少させることができ、製造コストの低減を図ることができる。

【0038】

・第1実施形態のコイル状炭素繊維の気相製造方法によれば、基板15に直流電圧が印加され、基板15にはマイナスイオンの電場が形成される。そのため、交流電圧を基板15に印加し、基板15がプラスとマイナスに交互に帯電する場合と比較して、反応種をより効率良くニッケルに誘導させることができる。その結果、ニッケルに誘導されず副反応を起こすアセチレンの量を減少させることができ、製造コストの低減をより一層図ることができる。

【0039】

・第1実施形態のコイル状炭素繊維の気相製造方法によれば、基板15に直流電圧が印加され、基板15にはマイナスイオンの電場が形成される。そのため、ニッケルにマイナスの電荷が作用し、ニッケル結晶面での触媒活性の異方性が大きく働き、コイル径の小さい及びコイル長さの長い炭素繊維を成長させることができる。

【0040】

・第1実施形態のコイル状炭素繊維の気相製造方法によれば、基板15に直流電圧が印加され、基板15にはマイナスイオンの電場が形成される。そのため、加熱分解により生じたプラスに帯電している反応種を効率良くニッケルに誘導させることができ、副反応を起こすアセチレンの量を低く抑えることができる。従って、未反応アセチレンを大量に再利用することができ、全体的なコイル状炭素繊維の収率を向上させることができる。

【0041】

・第1実施形態のコイル状炭素繊維の気相製造方法により得られたコイル状炭素繊維は、断面円形状で強度が高いとともに、コイル径が小さく、かつコイルの長さが長いため、電磁波吸収材、マイクロマシーン、マイクロデバイス等に利用することができる。

【0042】

・第1実施形態のコイル状炭素繊維の気相製造方法によれば、原料ガス、触媒ガス及び必要に応じて流入されるシールガスの流量を流入口19を1分間に流れる原料ガス、触媒ガス及び必要に応じて流入されるシールガスの量を示す線速度で示した場合、室温、1気圧の条件下で100～3000 cm/minの範囲内

に設定されている。そのため、コイル状炭素繊維を効率良く確実に成長させることができる。

【0043】

・第1実施形態のコイル状炭素繊維の気相製造方法によれば、流入口19と対向する基板15との距離と、室温、1気圧の条件下で流入口19を1分間に流れる原料ガス、触媒ガス及び必要に応じて流入されるシールガスの量を示す線速度の関係で示した場合、前記距離は線速度の0.0001～0.1倍の範囲内に設定される。そのため、線速度を調節することにより流入口19と対向する基板15との距離を設定することができる。従って、コイル状炭素繊維を効率良くかつ確実に成長させることができる。

【0044】

(第2実施形態)

次に第2実施形態について説明する。なお、この第2実施形態においては、上記第1実施形態と異なる部分を中心に説明する。

【0045】

図2に示すように、第2実施形態のコイル状炭素繊維の製造装置11は、第1実施形態と同様のものが使用され、基板15に直流電圧を印加して電場を形成するための直流電源17は省略されている。

【0046】

耐熱用のアスベスト27は、反応容器12の外周面に取り付けられ、5基のプロパンバーナー28は、反応容器12の下方位置に所定間隔をおいて設けられている。そして、反応容器12全体を均一に加熱できるとともに、反応容器12内を一定温度にまで上昇させることができるようになっている。

【0047】

さて、第1実施形態と同様の原料を反応容器12内に導入し、5基のプロパンバーナー28を使用して、反応容器12を下部から加熱した。このとき、基板15に電圧は印加されておらず、電場は形成されていない。そして、750℃で2時間反応を行った。その結果、ほとんどコイル状に成長した炭素繊維を効率良く成長させることができた。

【0048】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を挙げて、前記実施形態をさらに具体的に説明する。

（実施例 1）

実施例 1 では、前記第 2 実施形態の製造装置 11 と同様の装置を用い、4 基のプロパンバーナー 28 を使用し、基板 15 に電場を形成しないでコイル状炭素繊維の合成を行い、全コイル状炭素繊維の収率、アセチレンの反応率、長尺コイル状炭素繊維の収率、短尺コイル状炭素繊維の収率及び未反応アセチレンを回収してアセチレンを 100 重量% 反応させた場合のコイル状炭素繊維の収率をそれぞれ算出した。また、得られたコイル状炭素繊維のコイル径、コイルの断面形状及びその引張り強度を測定した。

【0049】

横型に配置された長さ 1000 mm、内径 60 mm の透明石英製の反応容器 12 内に、ニッケル粉末が塗布されることにより担持された基板 15 を、流入口 19 から所定距離を保つように配置した。そして、反応容器 12 の両端の開口部 13 が第 1 シール部材 14 により閉塞される。

【0050】

次に、アセチレン、チオフェン及び水素ガスを流入口 19 より反応容器 12 内に流入させ、このとき、アセチレン 60 ml/min、チオフェン 1.1 ml/min、水素ガス 200 ml/min、窒素ガス 100 ml/min の流速で流入させた。さらに、窒素ガスを一对の注入口 20 より反応容器 12 内に流入させた。

【0051】

次いで、ガス燃焼ボイラーより発生した高温熱風ガスを、導入管 25 から熱風循環用の配管 24 内に送り込み、配管 24 内を循環させた。そして、反応容器 12 内を外部から加熱し、反応容器 12 内の温度を 750℃ まで上昇させ、2 時間反応を行った。

【0052】

得られた全コイル状炭素繊維の収率は、導入原料ガス中の炭素量 (g) に対す

る得られたコイル状炭素繊維の量 (g) を計測して算出し、さらに、その中の長尺コイル状炭素繊維及び短尺コイル状炭素繊維の収率も算出した。アセチレンの反応率は、排出されたガス中の未反応アセチレンの量をガスクロマトグラフィー分析法により求め、数 1 に示す式を用いて算出した。

【0053】

【数 1】

反応率 (%) =

$$\frac{\text{原料アセチレン中の炭素量 (g)} - \text{未反応アセチレン中の炭素量 (g)}}{\text{原料アセチレン中の炭素量 (g)}} \times 100$$

なお、実施例 2～5 及び比較例 1～2 でも上記方法を用いて、全コイル状炭素繊維の収率、アセチレンの反応率、長尺コイル状炭素繊維の収率、短尺コイル状炭素繊維の収率及び未反応アセチレンを回収してアセチレンを 100 重量%反応させた場合のコイル状炭素繊維の収率をそれぞれ算出した。それらの結果を表 1 に示した。

【0054】

【表 1】

アセチレンの反応率	20%
長尺コイル (長さ 10mm 以上) の収率	15%
短尺コイル (長さ 10mm 未満) の収率	2%
全コイル状炭素繊維の収率	17%
アセチレンを 100 重量%反応させた場合の全コイル状炭素繊維の収率 (計算上)	85%

表 1 に示すように、アセチレンは 20% 反応し、そのうち 17% がコイル状に成長した炭素繊維で、そのなかの 15% が長尺のコイル状炭素繊維であった。未反応のアセチレンを回収してアセチレンを 100 重量%反応させた場合、コイル状に成長した炭素繊維を 85% 得ることができると推測される。

【0055】

また、得られたコイル状炭素繊維は、コイル径 $2\mu\text{m}$ の断面円形状に形成され、非常に均一に螺旋状に巻回されたものであった。このコイル状炭素繊維は、元の長さの約5倍まで弾性的に伸縮した。さらに、このコイル状炭素繊維の引張り強度は、 $120\sim 150\text{kg/mm}^2$ であった。

【0056】

(比較例1)

比較例1では、加熱手段として、コイル状に形成されたニクロム線を用いた電熱加熱器を使用した。そして、反応容器12の外部から電磁場を形成した状態で加熱した以外は、実施例1と同様の方法でコイル状炭素繊維の合成を行った。また、コイルの断面形状及びその引張り強度を測定した。その結果を表2に示す。

【0057】

【表2】

アセチレンの反応率	75%
長尺コイル（長さ10mm以上）の収率	5%
短尺コイル（長さ10mm未満）の収率	8%
全コイル状炭素繊維の収率	13%
アセチレンを100重量%反応させた場合の全コイル状炭素繊維の収率（計算上）	17%

表2に示すように、実施例1と比較して、全コイル状炭素繊維の収率と長尺コイル状炭素繊維の収率が低下するとともに、短尺コイル状炭素繊維の収率が上昇した。また、未反応アセチレンを回収してアセチレンを100重量%反応させた場合のコイル状炭素繊維の収率は17%と低いものであった。また、得られたコイル状炭素繊維は、断面扁平状に形成され、元の長さの約3倍にまで引っ張ったとき破断し、その引張り強度は $45\sim 60\text{kg/mm}^2$ であった。

【0058】

(実施例2)

実施例2では、触媒ガスとして硫化水素を使用した以外は、実施例1と同様の

方法でコイル状炭素繊維の合成を行った。なお、硫化水素は0.5 ml/minの流速で反応容器12内に流入させた。その結果を表3に示す。

【0059】

【表3】

アセチレンの反応率	30%
長尺コイル（長さ10mm以上）の収率	20%
短尺コイル（長さ10mm未満）の収率	5%
全コイル状炭素繊維の収率	25%
アセチレンを100重量%反応させた場合の全コイル状炭素繊維の収率（計算上）	83%

表3に示すように、触媒ガスを硫化水素に変更した場合、実施例1と比較して長尺コイル状炭素繊維の収率と全コイル状炭素繊維の収率を向上させることができたが、未反応のアセチレンを100重量%反応させた場合の収率は、少し低下した。

【0060】

（実施例3）

実施例3では、触媒ガスとして三塩化リンを使用した以外は、実施例1と同様の方法でコイル状炭素繊維の合成を行った。なお、三塩化リンは0.5 ml/minの流速で反応容器12内に流入させた。その結果を表4に示す。

【0061】

【表4】

アセチレンの反応率	35%
長尺コイル（長さ10mm以上）の収率	20%
短尺コイル（長さ10mm未満）の収率	8%
全コイル状炭素繊維の収率	28%
アセチレンを100重量%反応させた場合の全コイル状炭素繊維の収率（計算上）	80%

表4に示すように、触媒ガスを三塩化リンに変更した場合、実施例1と比較して長尺コイル状炭素繊維の収率と全コイル状炭素繊維の収率を向上させることができたが、未反応のアセチレンを100重量%反応させた場合の収率は、少し低下した。

【0062】

(実施例4)

実施例4では、基板15に直流電圧を印加して、基板15にマイナスイオンの電場を形成した以外は実施例1と同様の方法でコイル状炭素繊維の合成を行った。なお、基板15には、500Vの電圧を印加した。その結果を表5に示す。

【0063】

【表5】

アセチレンの反応率	25%
長尺コイル（長さ10mm以上）の収率	20%
短尺コイル（長さ10mm未満）の収率	3%
全コイル状炭素繊維の収率	22%
アセチレンを100重量%反応させた場合の全コイル状炭素繊維の収率（計算上）	90%

表5に示すように、基板15に直流の電圧を印加して、基板15にマイナスイオンの電場を形成した場合、実施例1と比較して長尺コイル状炭素繊維の収率、全コイル状炭素繊維の収率及び未反応のアセチレンを100重量%反応させた場合の収率を向上させることができた。

【0064】

(実施例5)

実施例5では、基板15に交流電圧を印加して、基板15に交流の電場を形成した以外は実施例1と同様の方法でコイル状炭素繊維の合成を行った。なお、基板15には、7000Vの電圧を印加した。その結果を表6に示す。

【0065】

【表 6】

アセチレンの反応率	23%
長尺コイル（長さ10mm以上）の収率	15%
短尺コイル（長さ10mm未満）の収率	3%
全コイル状炭素繊維の収率	18%
アセチレンを100重量%反応させた場合の全コイル状炭素繊維の収率（計算上）	78%

表6に示すように、全コイル状炭素繊維の収率、アセチレンの反応率、長尺コイル状炭素繊維の収率及び短尺コイル状炭素繊維の収率は、実施例1とほぼ同じであったが、未反応のアセチレンを100重量%反応させた場合の収率が実施例1と比較して低下した。

【0066】

（比較例2）

比較例2では、加熱手段として、コイル状に形成されたニクロム線を用いた電熱加熱器を使用した。そして、反応容器12の外部から電磁場を形成した状態で加熱し、さらに基板15に交流電圧を印加して交流の電場を形成した以外は、実施例1と同様の方法でコイル状炭素繊維の合成を行った。その結果を表7に示す。

【0067】

【表 7】

アセチレンの反応率	93%
長尺コイル（長さ10mm以上）の収率	5%
短尺コイル（長さ10mm未満）の収率	17%
全コイル状炭素繊維の収率	22%
アセチレンを100重量%反応させた場合の全コイル状炭素繊維の収率（計算上）	24%

表7に示すように、アセチレンの反応率は実施例と比較してかなり高いもので

あった。そのため、未反応アセチレンを回収し、アセチレンを100重量%反応させた場合のコイル状炭素繊維の収率はかなり低いものであった。また、全コイル状炭素繊維の収率は実施例1～実施例5とほぼ同じであったが、長尺コイル状炭素繊維の占める割合が高いことが示された。

【0068】

なお、前記実施形態を以下のように変更して具体化することも可能である。

- ・第1実施形態と第2実施形態の反応容器12をそれぞれ縦型に配置し、流入口19を水平となるように設けるとともに、流入口19までの距離を所定範囲内に保つように基板15を垂直に配置すること。または、反応容器12及び流入口19を斜状に配置し、流入口19に対向し、かつ流入口19までの距離を所定範囲内に保つように基板15を斜状に設定すること。

【0069】

このように構成した場合も、コイル状炭素繊維を基板15上に成長させることができる。

- ・横型の反応容器12を上にならべて積み上げ、各反応容器12に原料ガス及び触媒ガスが流入するように、流入口19を反応容器12の側面に設けること。このとき、基板15は、流入口19に対向するように配置されるとともに、流入口19から対向する基板15までの距離は所定範囲内に保たれるように設定される。

【0070】

このように構成した場合、一度のコイル状炭素繊維の製造作業により、コイル状炭素繊維をさらに効率良く、大量に合成することができる。

- ・第1実施形態と第2実施形態の反応容器12の周面に複数の流入口19を所定間隔をおいて設けるとともに、前記複数の流入口19に対向するように基板15を拡大すること。

【0071】

このように構成した場合、コイル状炭素繊維を一度に効率良く、大量に合成することができる。

- ・第1実施形態と第2実施形態の基板15に高電圧の静電場を形成することができる高電圧静電場発生装置を一方の接続線16を介して接続すること。このと

き、他方の接続線 16 は解放された状態になっている。

【0072】

このように構成した場合、基板 15 に静電場を形成することができるとともに、コイル状炭素繊維の収率を向上させることができる。

・第 1 実施形態の熱風循環用の配管 24 による高温熱風加熱と第 2 実施形態のプロパンバーナー 28 による加熱を相互に取り替えてコイル状炭素繊維の合成を行うこと。

【0073】

このように構成した場合も、反応容器 12 の外部から電磁場が形成されず、コイル状炭素繊維の収率を向上させることができる。

・第 1 実施形態の基板 15 に電場を形成せずにコイル状炭素繊維の合成を行うこと。

【0074】

このように構成した場合も、反応容器 12 の外部から電磁場が形成されず、コイル状炭素繊維の収率を向上させることができる。

・反応容器 12 から離れた場所で電熱加熱によりガスを加熱し、加熱されたガスを反応容器 12 の加熱に用いること。

【0075】

このように構成した場合、電磁場を反応容器 12 の外部より実質的に印加しないため、電磁場との相互作用によるコイル状炭素繊維の副反応を抑制し、コイル状炭素繊維を効率良く成長させることができる。

【0076】

さらに、前記実施形態より把握される技術的思想について以下に記載する。

・前記電圧を 10～3000V の範囲内に設定した請求項 3 又は請求項 4 に記載のコイル状炭素繊維の気相製造方法。

【0077】

このように構成した場合、基材に電圧を印加して電場を形成することができるとともに、コイル状炭素繊維の収率を向上させることができる。

・前記直流電圧は 10～750V の範囲内である請求項 4 に記載のコイル状炭

素繊維の気相製造方法。

【0078】

このように構成した場合、コイル状炭素繊維を基材に効率良く合成することができるとともに、その収率を向上させることができる。

・加熱手段を設けた反応容器に、熱分解して炭素を生成する原料ガス及び触媒ガスを流通させるための流入口及び流出口を備えるとともに、触媒を担持した基材を反応容器内に配設し、前記基材の一端に接続線を介して、基材に電圧を印加するための電源を設けたコイル状炭素繊維の製造装置。

【0079】

このように構成した場合、反応容器内の基材に電圧を印加して電場を形成することができ、原料ガスの熱分解により生じた反応種を基板に効率良く誘導することができる。その結果、コイル状炭素繊維を効率良く得ることができ、その収率を向上させることができる。

【0080】

・室温、1気圧の条件下で流入口から流入される原料ガス及び触媒ガスを含む供給ガスの1分間当たりの流入量を示す線速度は、100～3000 cm/minの範囲内である請求項1～請求項4のいずれかに記載のコイル状炭素繊維の気相製造方法。

【0081】

このように構成した場合、コイル状炭素繊維を効率良く成長させることができる。

・前記流入口と対向する基材との距離は、室温、1気圧の条件下で流入口から流入される原料ガス及び触媒ガスを含む供給ガスの1分間当たりの流入量を示す線速度の0.0001～0.1倍の範囲である請求項1～請求項4のいずれかに記載のコイル状炭素繊維の気相製造方法。

【0082】

このように構成した場合、線速度を調節することにより流入口と対向する基材との距離を設定することができ、コイル状炭素繊維を効率良くかつ確実に成長させることができる。

【0083】

【発明の効果】

この発明は、以上のように構成されているため、次のような効果を奏する。

請求項1に記載の発明のコイル状炭素繊維の気相製造方法によれば、コイル状炭素繊維を効率良く得ることができるとともに、その収率を向上させることができる。また、コイル状炭素繊維の強度を向上させることができるとともに、コイル径を小さく、かつコイルの長さを長くすることができる。

【0084】

請求項2に記載の発明のコイル状炭素繊維の気相製造方法によれば、請求項1に記載の発明の効果に加え、反応容器の外部からその中に電磁場を形成するのを防止することができ、電磁場との相互作用によるコイル状炭素繊維の副反応を抑制して、コイル状の炭素繊維を効率良く成長させることができる。

【0085】

請求項3に記載の発明のコイル状炭素繊維の気相製造方法によれば、請求項1又は請求項2に記載の発明の効果に加え、原料ガスの分解により生じた反応種を基材上に効率良く誘導することができるとともに、コイル状の炭素繊維を効率良く成長させることができる。

【0086】

請求項4に記載のコイル状炭素繊維の気相製造方法によれば、請求項3に記載の発明の効果に加え、原料ガスの分解により生じた反応種を基材上により効率良く誘導することができるとともに、コイル状の炭素繊維を効率良く成長させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 第1実施形態のコイル状炭素繊維の製造装置を示す断面図。

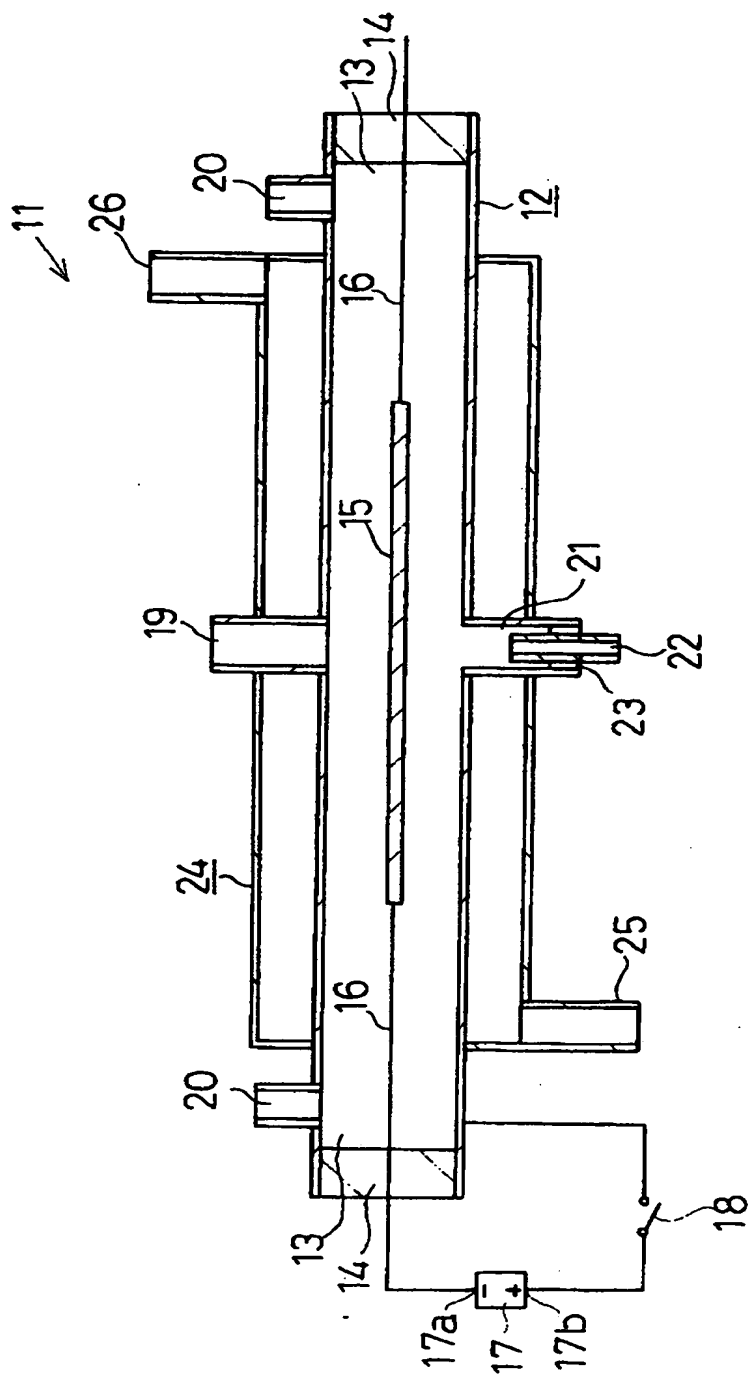
【図2】 第2実施形態のコイル状炭素繊維の製造装置を示す断面図。

【符号の説明】

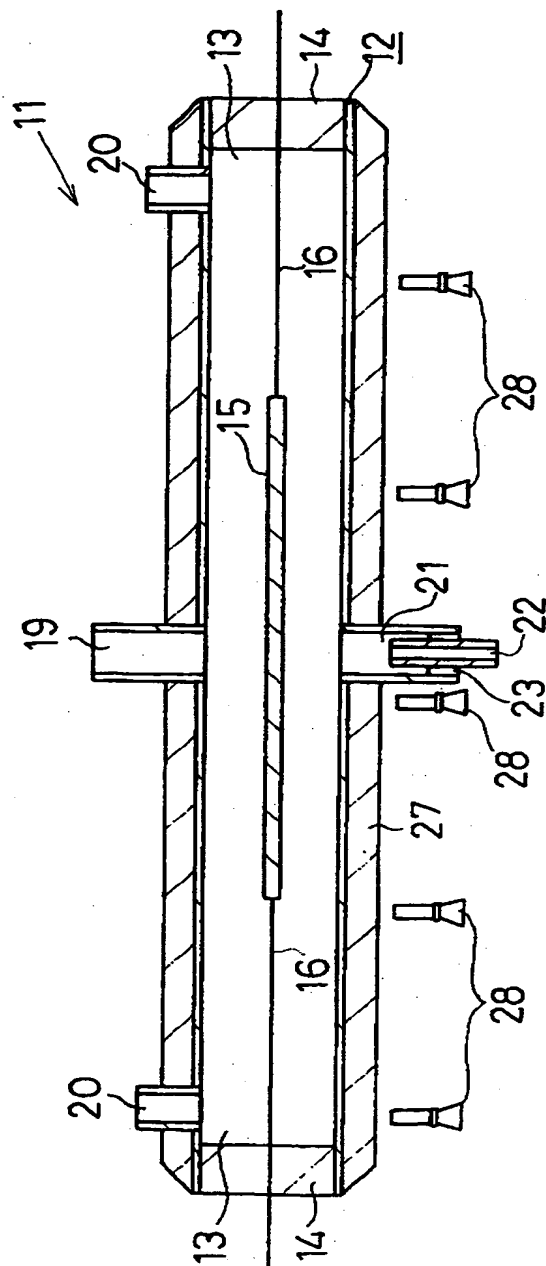
11…コイル状炭素繊維の製造装置、12…反応容器、15…基材としての基板、17…直流電源、19…流入口、20…注入口、21…流出口、24…熱風循環用の配管、28…プロパンバーナー。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 コイル状炭素繊維を効率良く得ることができるとともに、その収率を向上させることができるコイル状炭素繊維の気相製造方法を提供する。

【解決手段】 コイル状炭素繊維の気相製造方法において、反応容器 12 内の加熱は、ガス燃焼ボイラーにより発生した高温熱風ガスを熱風循環用の配管 24 を循環させることにより行われ、反応容器 12 の外部から電磁場が形成されないようになっている。基板 15 には、直流電源 17 が接続線 16 を介して接続されている。そして、直流電源 17 の電源スイッチ 18 をオンにすることにより、基板 15 に直流電圧を印加するとともに、マイナスイオンの電場を形成する。その結果、電磁場が形成されない雰囲気下で、アセチレンの熱分解により生じた反応種を基板 15 に効率良く誘導することができる。

【選択図】 図 1

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 596056335
【住所又は居所】 岐阜県岐阜市福光東1丁目23-23
【氏名又は名称】 元島 栖二

【特許出願人】

【識別番号】 593150553
【住所又は居所】 岐阜県加茂郡富加町羽生2146番地の2
【氏名又は名称】 株式会社電子物性総合研究所

【特許出願人】

【識別番号】 598022716
【住所又は居所】 愛知県大府市横根町箕手41-36
【氏名又は名称】 揖斐電アセチレン 株式会社

【代理人】

申請人
【識別番号】 100068755
【住所又は居所】 岐阜県岐阜市大宮町2丁目12番地の1
【氏名又は名称】 恩田 博宣

【書類名】 手続補正書

【整理番号】 P980190

【提出日】 平成10年 4月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

 【出願番号】 平成10年特許願第 47686号

【補正をする者】

 【事件との関係】 特許出願人

 【識別番号】 596056335

 【氏名又は名称】 元島 栖二

【補正をする者】

 【事件との関係】 特許出願人

 【識別番号】 593150553

 【氏名又は名称】 株式会社 電子物性総合研究所

【補正をする者】

 【事件との関係】 特許出願人

 【識別番号】 598022716

 【氏名又は名称】 揖斐電アセチレン 株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100068755

 【住所又は居所】 岐阜市大宮町2丁目12番地の1

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 恩田 博宣

 【電話番号】 058-265-1810

【手続補正 1】

 【補正対象書類名】 特許願

 【補正対象項目名】 提出物件の目録

 【補正方法】 追加

 【補正の内容】

【提出物件の目録】

【包括委任状番号】 9805028

【包括委任状番号】 9805272

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 手続補正書

<認定情報・付加情報>

【補正をする者】

【識別番号】 596056335
【住所又は居所】 岐阜県岐阜市福光東1丁目23-23
【氏名又は名称】 元島 栖二

【補正をする者】

【識別番号】 593150553
【住所又は居所】 岐阜県加茂郡富加町羽生2146番地の2
【氏名又は名称】 株式会社電子物性総合研究所

【補正をする者】

【識別番号】 598022716
【住所又は居所】 愛知県大府市横根町箕手41-36
【氏名又は名称】 揖斐電アセチレン 株式会社

【代理人】

申請人
【識別番号】 100068755
【住所又は居所】 岐阜県岐阜市大宮町2丁目12番地の1
【氏名又は名称】 恩田 博宣

【書類名】 出願人名義変更届

【整理番号】 P980190

【提出日】 平成10年 4月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【事件の表示】

【出願番号】 平成10年特許願第 47686号

【承継人】

【識別番号】 596056335

【氏名又は名称】 元島 栖二

【承継人】

【識別番号】 593150553

【氏名又は名称】 株式会社電子物性総合研究所

【承継人代理人】

【識別番号】 100068755

【住所又は居所】 岐阜市大宮町 2 丁目 1 2 番地の 1

【弁理士】

【氏名又は名称】 恩田 博宣

【電話番号】 058-265-1810

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 002956

【納付金額】 4,600円

【提出物件の目録】

【物件名】 権利の承継を証明する書面（譲渡証書） 1

29807000546



譲渡証書

平成10年4月9日

(譲受人)

住 所 (居 所) 岐阜県岐阜市福光東1丁目23-23

氏 名 (名 称) 元島 栖二 殿

(譲受人)

住 所 (居 所) 岐阜県加茂郡富加町羽生2146番地の2

氏 名 (名 称) 株式会社 電子物性総合研究所

代表者 井戸 勝富 殿

(譲渡人)

住 所 (居 所) 愛知県大府市横根町箕手41-36

氏 名 (名 称) 揖斐電アセチレン 株式会社

代表者 丹羽 禎輔



下記の発明に関する特許を受ける権利のうち、弊社の持分を
平成10年4月9日に元島栖二殿と株式会社電子物性総合研究所殿に
それぞれ譲渡したことに相違ありません。

記

1. 特許出願の番号

平成10年特許願第47686号

2. 発明の名称

コイル状炭素繊維の気相製造方法

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 出願人名義変更届

<認定情報・付加情報>

【承継人】

【識別番号】 596056335
【住所又は居所】 岐阜県岐阜市福光東1丁目23-23
【氏名又は名称】 元島 栖二

【承継人】

【識別番号】 593150553
【住所又は居所】 岐阜県加茂郡富加町羽生2146番地の2
【氏名又は名称】 株式会社電子物性総合研究所

【承継人代理人】

申請人
【識別番号】 100068755
【住所又は居所】 岐阜県岐阜市大宮町2丁目12番地の1
【氏名又は名称】 恩田 博宣

【提出された物件の記事】

【提出物件名】 権利の承継を証明する書面（譲渡証書） 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [596056335]

1. 変更年月日	1996年 3月18日
[変更理由]	新規登録
住 所	岐阜県岐阜市福光東1丁目23-23
氏 名	元島 栖二

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [593150553]

1. 変更年月日 1993年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 岐阜県加茂郡富加町羽生2146番地の2

氏 名 株式会社電子物性総合研究所

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [598022716]

1. 変更年月日	1998年 2月19日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県大府市横根町箕手41-36
氏 名	揖斐電アセチレン 株式会社